

## IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: T. Terada et al.

Serial No.: 09/898,338

Filed: July 3, 2001

FOR: DE HALOGEN PROCESSING  
METHOD OF FIRE-RESISTENT RESIN  
COMPOSITE CONTAINING HALOGEN

: Art Unit:

: Examiner:

:

:

:

COPY OF PAPERS  
ORIGINALLY FILEDCLAIM TO RIGHT OF PRIORITYAssistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

S I R :

Pursuant to 35 U.S.C. 119, Applicants' claim to the benefit of  
filing of prior Japanese Patent Application No. 2000-200658, filed July 3,  
2000, is hereby confirmed.

A certified copy of the above-referenced application is enclosed.

Respectfully submitted,

  
Allan Ratner, Reg. No. 19,717  
Attorney for Applicants

AR/lm

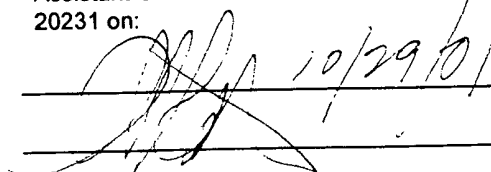
Enclosure.: (1) certified priority document

Dated: October 29, 2001

Suite 301, One Westlakes, Berwyn  
P.O. Box 980  
Valley Forge, PA 19482  
(610) 407-0700

The Assistant Commissioner for Patents is  
hereby authorized to charge payment to  
Deposit Account No. 18-0350 of any fees  
associated with this communication.

I hereby certify that this correspondence is being deposited  
with the United States Postal Service as first class mail,  
with sufficient postage, in an envelope addressed to:  
Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C.  
20231 on:





日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 7月 3日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-200658

出 願 人

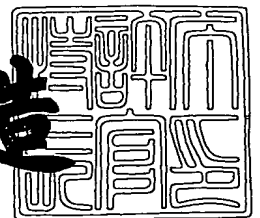
Applicant(s):

松下電器産業株式会社

2001年 7月 2日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3061816

【書類名】 特許願

【整理番号】 2033720071

【提出日】 平成12年 7月 3日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08J 11/00  
B09B 3/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式  
会社内

【氏名】 寺田 貴彦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式  
会社内

【氏名】 大西 宏

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式  
会社内

【氏名】 川上 哲司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式  
会社内

【氏名】 中島 啓造

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式  
会社内

【氏名】 上野 貴由

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物の脱ハロゲン化処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物を、250℃以上の温度で、前記熱硬化性樹脂を分解する分解材料と脱ハロゲン化材料とからなる混合材料に接触させることを特徴とするハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物の脱ハロゲン化処理方法。

【請求項2】 前記分解材料が、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、イソプレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ジメトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-イソペンチルオキシエタノール、2-ヘキシルオキシエタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルおよびトリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラリン、ビフェニル、ナフタレン、1,4-ヒドロキシナフタレン、ナフトール、1,4-ナフトキノン、ピッチ、クレオソート油、メチルイソブチルケトン、イソホロン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、ホロン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノンおよびアセトフェノンよりなる群から選択される少なくとも1種である請求項1に記載のハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物の脱ハロゲン化処理方法。

【請求項3】 前記脱ハロゲン化材料が、テトラリン、次亜りん酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸、ヒドラジン、ジイミド、ギ酸、アルデヒド、糖類、硫化水素、リチウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、鉄、チタ

ン、水素化アルミニウムリチウム、水素化リチウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、アルコール性カリ、金属アルコキシド、アミン、ヨウ化カリウムからなる群から選択される少なくとも1種である請求項1に記載のハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物の脱ハロゲン化処理方法。

【請求項4】 前記混合材料への接触が、前記ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物が、前記混合材料の液相またはかつ気相との接触であることを特徴とする請求項1に記載のハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物の脱ハロゲン化処理方法。

【請求項5】 ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物を、250℃以上の温度で、前記熱硬化性樹脂を分解する分解材料と脱ハロゲン化材料とからなる混合材料に接触させることに先んじて、接触雰囲気中の酸素を排除する工程を有することを特徴とする請求項1に記載のハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物の脱ハロゲン化処理方法。

【請求項6】 前記酸素を排除する工程が、窒素ガスを送気して前記雰囲気中の気体を窒素ガスに置換する置換工程及び／又は、排気により前記雰囲気中の気体を排出し減圧する減圧工程であることを特徴とする請求項5に記載のハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物の脱ハロゲン化処理方法。

【請求項7】 前記ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物を、前記熱硬化性樹脂を分解する分解材料と脱ハロゲン化材料とからなる混合材料に接触させることにより発生する物質を、アルカリ溶液に通すことを特徴とするハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物の脱ハロゲン化処理方法。

【請求項8】 前記ハロゲンがデカブロモジフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノールA、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブロモフェニル)プロパン、ヘキサブロモベンゼン、トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアヌレート、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシ-3,5-ジブロモフェニル)プロパン、パーフロロシクロデカンエチレンビス(ペンタブロモベンゼン)、エチレンビステトラブロモフタルイミド、ヘキサブロモシクロドデカン、含ハロゲンポリフォスフェート、塩素化パラフィンでなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物を構成していることを特徴とする請求項1に記載のハロゲンを

含む難燃性熱硬化性樹脂組成物の脱ハロゲン化処理方法。

【請求項 9】 前記ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物が、少なくともガラス繊維の織布または不織布、ポリエステル繊維の織布または不織布、ナイロン繊維の織布または不織布、アクリル繊維の織布または不織布、アラミド繊維の織布または不織布、紙、マイカペーパー、綿布、アスベストから成る群から選択される少なくとも一つを基材を、エポキシ樹脂またはフェノール樹脂によって含浸してなるプリプレグを積層成形してなる樹脂積層品に、導体パターンを形成し、電子部品を装着したプリント回路板であることを特徴とする請求項 1 に記載のハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物の脱ハロゲン化処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物の脱ハロゲン化処理方法に係り、熱硬化性樹脂組成物が燃焼される時に発生するダイオキシン等の有害物を防ぐ方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

テレビなどの家電製品や、ディスプレイ、パソコンなどの情報関連機器に使用されるエポキシ樹脂やフェノール樹脂など熱硬化性樹脂に難燃性を付与するために、デカブロモジフェニルエーテルなどのハロゲンを含む難燃剤が添加されている。ハロゲンを含む難燃剤は、加熱時に活性ハロゲンを排出し、樹脂組成物表面を覆うことにより酸素を遮断して難燃効果を発揮する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物は通常のごみ処理装置などで焼却されると、有害なハロゲン化ジベンゾダイオキシンや、ハロゲン化ジベンゾフランが発生することが知られている。

【0004】

そこで、不要となったハロゲンを含む難燃性樹脂組成物に関して、無害化など

の技術開発が進んでいる。しかし、ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物については、熱硬化性樹脂が一般に不溶不融であるために、これら熱硬化性樹脂組成物は従来から分解処理は困難であり、再生処理、再使用には適合し難いものであるとされていた。そのために、難燃剤の無害化についても、熱硬化性樹脂が分解困難であるために、いかなる薬液を用いても内部に含有する難燃剤との接触が困難であり、ハロゲンを含む難燃剤の分離はもとより、ハロゲンを含む難燃剤の脱ハロゲンなどの無害化も困難であった。

## 【0005】

このようにハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物は、再溶融させることはできず、難燃剤の分離・還元などの従来技術などは適用できず、ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物の処置方法に関する技術の開示は見られない。

## 【0006】

本発明ではこれら課題に対し、ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物におけるハロゲンの無害化のため、有害なハロゲン化ジベンゾダイオキシンや、ハロゲン化ジベンゾフランを発生することなく、ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物からの脱ハロゲンを可能にするハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物の脱ハロゲン化処理方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため本発明のハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物の脱ハロゲン化処理方法は、ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物を、250℃以上の温度で、前記熱硬化性樹脂を分解する分解材料と脱ハロゲン化材料とからなる混合材料に接触させるよう構成されている。

## 【0008】

また、分解材料が、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、イソプレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ジメトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-イソペンチルオキシエタノール、2-ヘキシルオキ



シエタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルおよびトリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラリン、ビフェニル、ナフタレン、1,4-ヒドロキシナフタレン、ナフトール、1,4-ナフトキノン、ピッチ、クレオソート油、メチルイソブチルケトン、イソホロン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、ホロン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノンおよびアセトフェノンよりなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

## 【0009】

また、脱ハロゲン化材料が、テトラリン、次亜りん酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸、ヒドラジン、ジイミド、ギ酸、アルデヒド、糖類、硫化水素、リチウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、鉄、チタン、水素化アルミニウムリチウム、水素化リチウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、アルコール性カリ、金属アルコキシド、アミン、ヨウ化カリウムからなる群から選択される少なくとも1つであることが好ましい。

## 【0010】

本発明のハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物の脱ハロゲン化処理方法は、熱硬化性樹脂を分解する分解材料と脱ハロゲン化材料とからなる混合材料への接触が、ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物が、前記混合材料の液相またはかつ気相との接触するように構成されている。

## 【0011】

また、ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物を、250℃以上の温度で、前記熱硬化性樹脂を分解する分解材料と脱ハロゲン化材料とからなる混合材料に接触させることに先んじて、接触雰囲気中の酸素を排除することが好ましい。

## 【0012】

さらに、酸素を排除する工程は、窒素ガスを送気して前記雰囲気内の気体を窒素ガスに置換する置換工程及び／又は、排気により前記雰囲気内の気体を排出し減圧する減圧工程であることが好適である。

【0013】

また、ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物を、熱硬化性樹脂を分解する分解材料と脱ハロゲン化材料とからなる混合材料に接触させる系において発生する物質を、アルカリ溶液に通すことが好ましい。

【0014】

また、ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物におけるハロゲンがデカブロモジフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノールA、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブロモフェニル)プロパン、ヘキサブロモベンゼン、トリス(2, 3-ジブロモプロピル)イソシアヌレート、2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシ-3, 5-ジブロモフェニル)プロパン、パーフロロシクロデカンエチレンビス(ペンタブロモベンゼン)、エチレンビステトラブロモフタルイミド、ヘキサブロモシクロドデカン、含ハロゲンポリフォスフェート、塩素化パラフィンでなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物を構成していることが好適である。。

【0015】

また、ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物が、少なくともガラス繊維の織布または不織布、ポリエステル繊維の織布または不織布、ナイロン繊維の織布または不織布、アクリル繊維の織布または不織布、アラミド繊維の織布または不織布、紙、マイカペーパー、綿布、アスベストから成る群から選択される少なくとも一つを基材を、エポキシ樹脂またはフェノール樹脂によって含浸してなるプリプレグを積層成形してなる樹脂積層品に、導体パターンを形成し、電子部品を装着したプリント回路板であることが好ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明の処理方法に供されるハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物は、熱硬化性樹脂を結合材としている。熱硬化性樹脂に充填材、基材、添加物などが加

えられ、熱硬化性樹脂の硬化反応により硬化組成物となる。熱硬化性樹脂としては、例えば不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂などが用いられる。

【0017】

不飽和ポリエステル樹脂を結合材とする熱硬化性樹脂組成物の例としては、充填材、増粘剤、離型剤、ワックス、着色剤などを加えたBMC、SMCなどの成形品、ガラスなどのフレーク、繊維などを加えたライニング材、ワックスなどを加えた塗料、充填材などを加えたパテ、骨材、充填材などを加えたレジンコンクリート、フィラー、顔料などを加えた人工大理石、発泡剤などを加えたフォーム、硬化促進剤、安定剤などを加えた接着剤などが挙げられる。

【0018】

以上の熱硬化性樹脂組成物の充填材、骨材として用いられるのは、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムのような炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウムのような（亜）硫酸塩、クレー、マイカ、ガラスバルーン、モンモリロナイト、ケイ酸、カオリン、タルクのようなケイ酸塩類、シリカ、珪燥土、酸化鉄、軽石バルーン、酸化チタン、アルミナのような酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムのような水酸化物、グラファイト、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維などの無機充填材；ならびに、木粉、もみ殻、木綿、紙細片、ナイロン繊維、ポリエチレン繊維、木材、パルプ、セルロースなどの有機充填材などが挙げられる。

【0019】

増粘剤としては、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化亜鉛、安息香酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸などが挙げられる。

【0020】

離型剤としては、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどが挙げられる。

【0021】

ワックスとしては、ヘキストワックス、カルナバワックス、パラフィンなどが

挙げられる。

【0022】

着色剤としては、チタンホワイト、酸化クロム、カーボンブラックなどが挙げられる。

【0023】

ユリア樹脂、メラミン樹脂を結合材とする樹脂硬化物としても、不飽和ポリエステル樹脂と同様の充填材、基材、添加物などが加えられた成型品、接着剤、塗料などが例として挙げられる。

【0024】

また、ポリウレタン樹脂を結合材とする場合も、不飽和ポリエステル樹脂と同様の添加物などが加えられた樹脂硬化物、主にフォーム、塗料、接着剤が例として挙げられる。

【0025】

また、フェノール樹脂を結合材とする熱硬化性樹脂組成物の例としては、上記不飽和ポリエステル樹脂を結合材とする熱硬化性樹脂組成物と同様の組成物以外に、マット状ガラス繊維、ガラス繊維の織布、ナイロン繊維の織布または不織布、アクリル繊維の織布または不織布、ポリエステル繊維の織布または不織布、綿布、アスベストなどを基材とし、それにレゾール型フェノール樹脂を含浸させ得られたプリプレグを積層成形した樹脂積層品が挙げられる。さらに接着剤を塗布した銅箔を乗せて積層成形すれば銅張積層板となる。

【0026】

エポキシ樹脂を結合材とする熱硬化性樹脂組成物も、不飽和ポリエステル樹脂と同様の例以外にフェノールの場合と同様に、ガラス繊維の織布または不織布、ポリエステル繊維またはアラミド繊維の織布または不織布、紙、マイカペーパーなどを基材とし、それにエポキシ樹脂を含浸させ得られたプリプレグを積層成形した樹脂積層品が挙げられる。この場合も、接着剤を塗布した銅箔を乗せて積層成形すれば銅張積層板となる。銅ペーストなどもエポキシ樹脂を結合材とする熱硬化性樹脂組成物である。

【0027】

その他、ポリイミド樹脂などの熱硬化性樹脂を結合材とした熱硬化性樹脂組成物が、本発明のハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物の処理方法の対象となる。

## 【 0 0 2 8 】

本発明の脱ハロゲン化処理方法に供されるハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物は、添加物として難燃剤を含有している（添加型）。または熱硬化性樹脂骨格中に難燃構造を有している（反応型）。これら難燃剤もしくは熱硬化性樹脂骨格中の難燃構造を担うのがハロゲンである。

## 【 0 0 2 9 】

このハロゲンが、熱硬化性樹脂組成物が加熱されたときに、活性ハロゲンとなって発生し、熱硬化性樹脂組成物の表面を覆うことにより酸素を遮断し、熱硬化性樹脂組成物が燃焼することを困難とする。

## 【 0 0 3 0 】

難燃性を発揮するハロゲンは、デカブロモジフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノール A、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジブロモフェニル）プロパン、ヘキサブロモベンゼン、トリス（2, 3-ジブロモプロピル）イソシアヌレート、2, 2-ビス（4-ヒドロキシエトキシ-3, 5-ジブロモフェニル）プロパン、パーフロロシクロデカンエチレンビス（ペンタブロモベンゼン）、エチレンビステトラブロモフタルイミド、ヘキサブロモシクロドデカン、含ハロゲンポリフォスフェート、塩素化パラフィンでなる群から選ばれる少なくとも 1 つの化合物を構成して熱硬化性樹脂組成物中に存在している。

これら難燃性ハロゲンは、本発明の脱ハロゲン化処理方法によって最適に処理される。

## 【 0 0 3 1 】

また、これら難燃性ハロゲンは添加剤として熱硬化性樹脂組成物中に存在している場合もあれば、ビスフェノール A 系エポキシ樹脂の主鎖構造単位であるビスフェノール A 部位におけるベンゼン環に、臭素を付加してテトラブロモビスフェノール A 構造を有する反応型の場合も有る。

## 【 0 0 3 2 】

本発明の脱ハロゲン化処理方法に供される分解材料は、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、イソプレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ジメトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-イソペンチルオキシエタノール、2-ヘキシルオキシエタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルおよびトリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラリン、ビフェニル、ナフタレン、1,4-ヒドロキシナフタレン、ナフトール、1,4-ナフトキノン、ピッチ、クレオソート油、メチルイソブチルケトン、イソホロン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、ホロン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノンおよびアセトフェノンよりなる群から選択される少なくとも1種である。

#### 【0033】

本発明の脱ハロゲン化処理方法に供される脱ハロゲン化材料は、例えばテトラリン、次亜りん酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸、ヒドラジン、ジイミド、ギ酸、アルデヒド、糖類、硫化水素、リチウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、鉄、チタン、水素化アルミニウムリチウム、水素化リチウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、アルコール性カリ、金属アルコキシド、アミン、ヨウ化カリウムからなる群から選択される少なくとも1種である。

#### 【0034】

これら脱ハロゲン化材料は、上記分解材料と混合された混合材料として、ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物に接触させる。なお、脱ハロゲン化材料は分解材料に溶解していても、分散していても、相容れ合わない状態であっても良い。

【 0 0 3 5 】

これら脱ハロゲン化材料は、分解材料 1 0 0 重量部に対して、0. 1 ~ 5 0 重量部、好ましくは 1 ~ 1 0 重量部混入される。

【 0 0 3 6 】

また、テトラリンは、分解材料でもあり、脱ハロゲン化材料でも有る。従って、両者からテトラリンを選択した混合材料は結果としてテトラリン単体となることも有る。

【 0 0 3 7 】

ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物を、上記の混合材料に 2 5 0 ℃以上の温度で接触することによって、分解材料の作用で熱硬化性樹脂が化学分解される。エポキシ樹脂など熱硬化性樹脂であっても、この分解材料によって 3 次元架橋鎖が化学分解される。もしくは熱硬化性樹脂の分解にとって良好な分解相となり、熱硬化性樹脂の熱分解反応が効率よく進行する。従来では分解処理困難であるエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂であっても、上記に挙げた分解材料によって効率よく分解することができる。

【 0 0 3 8 】

熱硬化性樹脂が分解されることによって、ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物は結合する機能は低下して崩壊する。すなわちハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物は、熱硬化性樹脂の硬化によって束縛していた形状を保持できなくなる。従って、内部に位置する樹脂構成分子や、樹脂に含まれる添加剤がさらされ易くなる。ハロゲンを含む化合物も同じく混合材料にさらされ易くなる。従って、混合材料が含む脱ハロゲン化材料とも反応機会が増し、結果として脱ハロゲン化作用を受け、ハロゲンが脱離することになる。特に上記に列挙した脱ハロゲン化材料とは効果的に反応する。

【 0 0 3 9 】

なお、熱硬化性樹脂は分解されているために、モノマーなどの構成成分として回収できる。その場合、各成分は分解材料への溶解性により、固形分として、オイルとして、溶液中の溶質として得られる。

【 0 0 4 0 】

このように、本発明のハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物の処理方法により、これまで分解処理困難だった熱硬化性樹脂を容易に分解することにより、脱ハロゲン化反応を容易とし、ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物からハロゲン脱離させることができる。

## 【 0 0 4 1 】

本発明において、混合材料へのハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物の接触とは、必ずしも熱硬化性樹脂組成物が液相の混合材料に完全に浸っている必要はない（図 1（A）参照）。熱硬化性樹脂組成物の一部が混合材料の液相に浸っており、一部が混合材料の気相にさらされていてもよいし（図 1（B）参照）、その全体が、液相に浸らず気相にさらされているだけでも良い（図 1（C）参照）。また、混合材料の気相しか存在せず、その気相にさらされているだけでも良い（図 1（D）参照）。また、混合材料は今述べたように、液相、気相の両方あり得る。気相での混合材料との反応が可能となることによって、処理に使用する量を大幅に削減することができる。

## 【 0 0 4 2 】

なお、図 1 において、1 は反応槽、2 は混合材料液相、3 はハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物、4 は混合材料気相を示す。

## 【 0 0 4 3 】

また、本発明において、混合材料への接触時の温度は、大きな反応速度が得るためには高温である方が好ましく、特に 2 5 0℃以上で反応速度は飛躍的に加速される。しかし、温度が高すぎると、圧力が高くなりすぎ高耐圧の反応器が必要となること、分解によるガス生成が多くなるために回収が困難になること、混合材料自体の分解も問題となること、ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物が含む充填剤など劣化反応も活発になることから、混合材料への接触時における温度は臨界温度未満であることが好ましい。例えばプロピレングリコールの場合、臨界温度は 3 5 1℃である。以上のことから混合材料への接触における温度は、2 5 0℃以上かつ臨界温度未満で加温することが好ましい。

## 【 0 0 4 4 】

また、本発明の処理方法においては、脱ハロゲン化材料は、分解材料の酸化劣



化を防ぐ作用も有るため、加温によっても分解材料の劣化は少なく、繰返し使用することが可能である。

## 【 0 0 4 5 】

さらに本発明では、脱ハロゲン化材料の酸化劣化を防ぐため、あるいはハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物が含む充填剤などの酸化劣化などを防ぐために、接触雰囲気内の酸素を排除する工程を有することができる。酸素を排除する工程の 1 例は、窒素を送気して接触雰囲気内の気体を窒素置換する工程である。窒素を送気するには、ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物および混合材料を仕込んだ槽に、ガス導入管および排気バルブを設け、窒素ガスボンベから直接送気するなどしてできる。

## 【 0 0 4 6 】

また他の例としては、減圧して接触雰囲気内の気体を排気する工程である。減圧するには、ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物および混合材料を仕込んだ槽に排気バルブを設け、真空ポンプを配管するなどしてできる。どちらの工程においても、分解液を攪拌したり、適度に加温したりすることによって酸素排除の効率を上げることができる。

## 【 0 0 4 7 】

好ましい工程は、窒素の送気によって分解液内の気体を窒素置換した後に、分解槽内の気体を減圧排気する工程である。

## 【 0 0 4 8 】

これら酸素排除の前処理の後に処理を行うことにより、脱ハロゲン化材料の酸化による劣化を防ぎ、効果的に脱ハロゲン反応に関与することができる。また、高温反応処理時の主な分解材料の劣化原因である酸化を防ぎ、分解材料の寿命を延ばし繰返し使用性を向上させる。さらにハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物の充填剤などを構成する金属などの酸化劣化なども防止し、分離回収されたときの品位も向上することができる。

## 【 0 0 4 9 】

本発明のハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物の処理方法においては、難燃性熱硬化性樹脂組成物において脱ハロゲン反応が起こり、ハロゲン化水素、ハ

ロゲン化金属が生成する。この発生する物質をアルカリ溶液に通すことによって、ハロゲン化合物を回収することもできる。アルカリ溶液を構成するアルカリには、アルカリ金属酸化物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、ナトリウムエトキシドなどのアルカリ金属アルコキシド、酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属酸化物、水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、アルカリ土類金属アルコキシド、アミン類などを用いることができる。また、溶媒としては、水の他に、アルコール、グリコール、エーテルなどを用いることができる。アルカリ溶液に回収したハロゲン化合物は、濃縮などの工程によって溶媒と分離でき、ハロゲン化塩として回収再利用できる。

## 【 0 0 5 0 】

本発明の好適な例は、少なくともガラス繊維の織布または不織布、ポリエステル繊維の織布または不織布、ナイロン繊維の織布または不織布、アクリル繊維の織布または不織布、アラミド繊維の織布または不織布、紙、マイカペーパー、綿布、アスベストから成る群から選択される少なくとも一つを基材を、エポキシ樹脂またはフェノール樹脂によって含浸してなるプリプレグを積層成形してなる樹脂積層品に、導体パターンを形成し、電子部品を装着したプリント回路板である。例えば、ガラス織布を基材とするエポキシ基板は、本発明の処理方法によってエポキシが分解されると共に、含有するテトラブロモビスフェノール A などにおける臭素が還元材料によって臭化水素となり回収されるとと共に、ガラス基材、および電子部品なども回収再利用することができる。すなわち、充填剤などの分離回収方法としてもダイオキシンなどを発生しない無害な方法である。

## 【 0 0 5 1 】

以下、具体的に実施の形態を挙げて本発明をより詳細に説明する。

## 【 0 0 5 2 】

## (実施の形態 1)

本発明のハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物の脱ハロゲン化処理方法における実施の形態について説明する。

## 【 0 0 5 3 】

本実施の形態では、エポキシ樹脂をバインダとしたハロゲンを含む難燃性熱硬

化性樹脂組成物である積層板を例に本発明の脱ハロゲン化処理方法について説明する。

## 【 0 0 5 4 】

テトラブロモビスフェノール A にエピクロロヒドリンを反応させて得られる難燃性エポキシ樹脂 1 0 0 重量部に、硬化剤であるジシアノジアミド 4 重量部と、アセトンと 2 - メトキシエタノールの混合溶剤（4 5 / 5 5 重量比）を 1 0 0 重量部混ぜてエポキシ樹脂液を得た。

## 【 0 0 5 5 】

このエポキシ樹脂液をガラス繊維織布に含浸させた後、加熱して溶剤を蒸発させ、プレプリグを製造した。次に、このプレプリグを切断し、重ね合わせて、さらに上面に変性エポキシ樹脂を接着剤として塗布した銅箔を載せてプレスに挿入し、加熱加圧して硬化させ、ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物である銅張積層板を得た。

## 【 0 0 5 6 】

次に、この積層板を、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、イソプレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、2 - メトキシエタノール、2 - エトキシエタノール、2 - ジメトキシエタノール、2 - イソプロポキシエタノール、2 - ブトキシエタノール、2 - イソペンチルオキシエタノール、2 - ヘキシルオキシエタノール、2 - フェノキシエタノール、2 - ベンジルオキシエタノール、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、1 - エトキシ - 2 - プロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルおよびトリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラリン、ビフェニル、ナフタレン、1, 4 - ヒドロキシナフタレン、ナフトール、1, 4 - ナフトキノン、ピッチ、クレオソート油、メチルイソブチルケトン、イソホロン、2 - ヘキサノン、2 - ヘプタノン、4 - ヘプタノン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、ホロン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキ

サノンおよびアセトフェノンよりなる群から選択される少なくとも1種を含む分解材料と、テトラリン、次亜りん酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸、ヒドラジン、ジイミド、ギ酸、アルデヒド、糖類、硫化水素、リチウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、鉄、チタン、水素化アルミニウムリチウム、水素化リチウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、アルコール性カリ、金属アルコキシド、アミン、ヨウ化カリウムからなる群から選択される少なくとも1種の脱ハロゲン化材料とからなる混合材料に浸漬して処理を行う。本実施の形態では、分解材料としてテトラリンを、脱ハロゲン化材料としてアルコール性カリ、すなわち水酸化カリウムのエタノール溶液を選択し混合材料を構成した。

## 【0057】

積層板を、この混合材料に浸漬しステンレス製の反応容器に仕込んだ後、容器を密閉し、その後容器ごと270℃で5時間加温した。その後、処理温度を200、230、240、250、300℃と変えて同じ処理を行った。さらに、分解槽に設けられたノズルに真空ポンプを接続し、反応容器内のの気体を排気し減圧した後に容器を密閉して加温する以外は同じの手順を得た処理も270℃で同様に行った。また、積層板を、ステンレス製の反応容器に仕込んだ後、容器を密閉して270℃に加熱した状態で、高圧の送液ポンプにより反応容器内部につながる導入管を通じて混合材料を吹込んだものについても5時間加温を保持した。この場合、積層板は終始、混合材料の気相にだけ接触していることになる。

## 【0058】

反応終了後、100℃にまで放冷した後に、100℃維持した状態で窒素ガスの拭き込み、開放したノズルより排出されるガスを水酸化ナトリウム水溶液に通してから排気した。

## 【0059】

その結果、まず処理温度が200、230、240℃では、積層板の樹脂部分に変色の跡が見られるものの難燃性熱硬化性樹脂組成物である銅張積層板は形状を留め、強度もほとんど変化していなかった。一方、250℃以上である250、270、300℃の処理では、結合材である熱硬化性樹脂は完全に分解され、分解液中に溶解もしくは分散し、積層板は基材であるガラス繊維織布、銅箔を残

すのみとなった。ガラス繊維織布は、積層板製造工程で重ね合わせた枚数に簡単に分離できる状態であった。この容器から窒素ガスによって排出したガスは白煙を生じていた。水酸化ナトリウム水溶液によって回収された臭素をイオンクロマトグラフによって測定したところ、250℃以上ではハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物である積層板の含有していた臭素の75%以上を回収していることがわかった。それに対して、200℃、230℃の処理では、それぞれ5%、15%の臭素回収率しか得られなかった。

## 【0060】

次に、真空ポンプによる排気減圧を行ってから270℃で処理した場合も、同様に積層板は基材であるガラス繊維織布、銅箔を残すのみであった。しかし、分解材料は排気前処理を行わなかった場合が濃い茶褐色を帯びているのに比べて、うすい褐色を帯びている程度であった。この褐色は臭素に由来するものであり、このことから難燃エポキシ樹脂中の臭素が脱離していることがわかる。また、排気前処理を行わなかった場合の分解材料の濃い茶褐色は、分解材料の劣化を示しており、容器内に存在する酸素による酸化が原因と思われる。同様の傾向を示すのは、分離後に回収された銅箔であり、減圧脱気を行った方が、明らかに酸化劣化の程度が少なかった。また、ガラス繊維織布においても、減圧脱気を行った方が分解材料の劣化が少ない分、汚れも少なく、洗浄も容易である。

## 【0061】

また、水酸化ナトリウムによってトラップされた臭素は、減圧排気前処理を行った方が多く、85%の回収率であった。これは減圧排気による酸素除去のため、酸素と反応するアルコール性カリが減り、より臭素脱離反応に寄与したからである。

## 【0062】

積層板を、気相の混合材料にだけ接触させた場合も、結合材である熱硬化性樹脂は分解され、分解材料中に溶解もしくは分散し、積層板は基材であるガラス繊維織布、銅箔が剥がれていたが、若干分解残りの樹脂が残存していた。混合材料の気相によっても同様に処理できるが、処理に少し時間がかかる。容器から窒素ガスによって排出したガスは白煙を生じていた。

【0063】

この場合、水酸化ナトリウムによってトラップされた臭素は、液相も含む浸漬処理よりは少し減っていたが、70%の回収率であった。気相によって臭素回収率をあまり落すことなく、使用する分解材料を削減できる。

【0064】

以上のように、熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂を結合材とする難燃性熱硬化性樹脂組成物である積層板を、テトラリンとアルコール性カリからなる混合材料に浸漬し、250℃以上に加温することによって、速やかに分解処理することができると共に、難燃のための臭素を効率よく脱離することができる。

【0065】

さらに減圧排気することによって、分解液の劣化および分解ガスの発生をも抑制することができ、難燃のための臭素もより高い効率で脱離することができる。さらには、熱硬化性樹脂分離後に回収する銅の酸化、ガラス織布などの基材のを抑え、より品位の高い金属類などを回収することができる。

【0066】

また、積層板を、気相の混合材料にだけ接触させた場合も、結合材である熱硬化性樹脂は分解することができ、難燃のための臭素も、液相も含む浸漬条件よりは効率も落ちるが依然として効率よく脱離することができ、さらに使用する材料を削減できる。

【0067】

従って、本処理方法は、ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物を容易に分解でき、含有臭素を高効率で脱離回収できる。さらに、銅箔など金属類、ガラス織布など基材を容易に、しかも品位良く分離回収すると共に、使用する分解液の劣化の少ない処理方法である。

【0068】

なお、減圧の程度はできるだけ真空に近い方が良い。好ましくは10mmHg以下である。

【0069】

また、分解処理時の温度も、もちろん本実施の形態の値に限定されず、250

℃以上臨界温度未満の範囲であれば良い。

【 0 0 7 0 】

なお、エポキシ樹脂を結合材とする積層板の組成、構成などは本実施の形態の値に限定されない。エポキシ樹脂も難燃剤の種類も限定されず、添加型の難燃剤であっても良い。

【 0 0 7 1 】

また、樹脂硬化物の構成および製造方法も、本実施の形態に限定されることはなく、例えば、基材は本実施の形態以外にも、ガラス繊維の不織布、ポリエステル繊維の織布または不織布、ナイロン繊維の織布または不織布、アクリル繊維の織布または不織布、アラミド繊維の織布または不織布、リントー紙、マイカペーパー、綿布、アスベスト等であっても良い。

【 0 0 7 2 】

この場合、ポリエステル、ナイロン、アクリルなどからなる基材は、エポキシ同様に分解され得る。

【 0 0 7 3 】

また、難燃性熱硬化樹脂組成物が、銅張積層板から回路印刷、エッチング等の工程を得て製造されたプリント回路基板であっても良い。その場合、レジストは同様に分解される。

【 0 0 7 4 】

なお、本実施の形態では、エポキシ樹脂を結合材とした積層板の例を用いたが、これに限定されることなく、その他の形状を有する成形品、および塗料、パテ、接着剤などであっても良い。

【 0 0 7 5 】

また、本実施の形態では混合材料としてテトラリンとアルコール性カリの例を示したが、組成、配合比などは以上の例に限定されず、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、イソプレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ジメトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-イソペンチルオキ

シエタノール、2-ヘキシルオキシエタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジブロピレングリコールモノメチルエーテル、ジブロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルおよびトリブロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラリン、ビフェニル、ナフタレン、1,4-ヒドロキシナフタレン、ナフトール、1,4-ナフトキノン、ピッチ、クレオソート油、メチルイソブチルケトン、イソホロン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、ホロン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノンおよびアセトフェノンよりなる群から選択される少なくとも1種を含む分解材料と、テトラリン、次亜りん酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸、ヒドラジン、ジイミド、ギ酸、アルデヒド、糖類、硫化水素、リチウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、鉄、チタン、水素化アルミニウムリチウム、水素化リチウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、アルコール性カリ、金属アルコキシド、アミン、ヨウ化カリウムからなる群から選択される少なくとも1種の脱ハロゲン化材料とからなる混合材料であればよい。

## 【0076】

また、減圧の代わりに、窒素置換による脱気処理を用いることもできるし、窒素置換後に減圧排気することによって、より酸化劣化の少ない処理にすることもできる。

## 【0077】

また、本発明では液相による浸漬と、気相の例を示したが、そのどちらでもよく、また気液相が存在する状態で両相に接触している処理であっても良い。すなわち、室温において液状の混合材料に難燃性熱硬化性樹脂組成物を漬け密閉後、加熱によって混合材料に気液平衡ができ、そのどちらにも難燃性熱硬化性樹脂組成物が接している状態であってもよい。

## 【0078】



さらに、処理によって発生したガスを補足するのは、本実施の形態の水酸化ナトリウム水溶液に限らず、アルカリ金属酸化物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、ナトリウムエトキシドなどのアルカリ金属アルコキシド、酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属酸化物、水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、アルカリ土類金属アルコキシド、アミン類などのアルカリと、溶媒としては、水の他に、アルコール、グリコール、エーテルなどを用いることができる。アミンなどアルカリは単独でもアルカリ溶液として用いられる。また、固形のアルカリを詰めた吸収管を設け、その吸収管に発生ガスを通してよい。また、補足するアルカリ溶液は、満たした容器を複数用意して、複数回アルカリ溶液に通すことが好ましい。

## 【0079】

## (実施の形態2)

本発明のハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物の脱ハロゲン化処理方法の実施の形態について説明する。

## 【0080】

本実施の形態では、フェノール樹脂を結合材としたハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物であるプリント回路板を例に本発明の処理方法について説明する。

## 【0081】

難燃剤デカブロモジフェニルエーテルを含有するフェノール樹脂ワニスをクラフト紙に含浸させた後、加熱して溶剤を蒸発させ、プレプリグを製造した。次に、このプレプリグを切断し、重ね合わせて、プレスに挿入し、加熱加圧してフェノール樹脂を硬化させ積層板を得た。

## 【0082】

さらに、この銅張積層板に回路印刷、エッチング等の工程を経て、導体パターンを形成し、電子部品を装着することによってプリント回路板を得た。

## 【0083】

次に、この積層板を、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、イソプレングリコール、トリエチレン

グリコール、テトラエチレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ジメトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-イソペンチルオキシエタノール、2-ヘキシルオキシエタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルおよびトリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラリン、ビフェニル、ナフタレン、1,4-ヒドロキシナフタレン、ナフトール、1,4-ナフトキノン、ピッチ、クレオソート油、メチルイソブチルケトン、イソホロン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、ホロン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノンおよびアセトフェノンよりなる群から選択される少なくとも1種を含む分解材料と、テトラリン、次亜りん酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸、ヒドラジン、ジイミド、ギ酸、アルデヒド、糖類、硫化水素、リチウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、鉄、チタン、水素化アルミニウムリチウム、水素化リチウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、アルコール性カリ、金属アルコキシド、アミン、ヨウ化カリウムからなる群から選択される少なくとも1種の脱ハロゲン化材料とからなる混合材料に浸漬して処理を行う。本実施の形態では、分解材料からテトラリンを、脱ハロゲン化材料から亜鉛を選択し混合材料を構成した。

## 【0084】

プリント回路板を、この混合材料に浸漬し、真空ポンプで反応容器内の気体を排気減圧したうえで、270℃で5時間浸漬した。

## 【0085】

反応終了後、100℃にまで放冷した後に、100℃維持した状態で窒素ガスの拭き込み、開放したノズルより排出されるガスを水酸化ナトリウム水溶液に通してから排気した。

## 【 0 0 8 6 】

その結果、結合材である樹脂は分解され、テトラリン中に溶解もしくは分散し、基材であるクラフト紙も一部分解され変形し炭化状態であり、積層が一部剥がれていた。この変形による力も加わって、銅箔および電子部品は積層板より剥がれあるいは抜け分解液中で分離されていた。また、電子部品を構成するポリブチレンテレフタレートなど熱可塑性樹脂は液中に抜け落ちていた。また、この容器から窒素ガスによって排出したガスは白煙を生じていた。水酸化ナトリウム水溶液によって回収された臭素をイオンクロマトグラフによって測定したところ、ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物である積層板の含有していた臭素の 8 0 % を回収していることがわかった。

## 【 0 0 8 7 】

以上のように、熱硬化性樹脂であるフェノール樹脂を結合材とする樹脂硬化物であるプリント回路板を、テトラリンによって、樹脂分をあるいは基材を速やかに分解することができ、プリント回路板が有する難燃のための臭素を効率よく回収することができた。

## 【 0 0 8 8 】

また、銅箔や電子部品を分離回収することができた。有価物回収と、プリント回路板の減容化を可能にする方法であり、フェノール基板はその好適な対象である。さらに、本発明では、金属など品位よく回収することができ、ガスの発生量も少なく圧力も大きく上昇しないため、分解槽の耐圧性をあまり求めないし、分解生成物は固形分、溶液分として回収することができる。

## 【 0 0 8 9 】

なお、減圧の程度はできるだけ真空中に近い方が良い。好ましくは 1 0 m m H g 以下である。

## 【 0 0 9 0 】

また、分解処理時の温度も、もちろん本実施の形態の値に限定されず、2 5 0 ℃ 以上臨界温度未満の範囲であれば良い。

## 【 0 0 9 1 】

なお、フェノール樹脂を結合材とする積層板の組成、構成などは本実施の形態

の値に限定されない。フェノール樹脂もレゾール型でもノボラク型であってもよい。

【0092】

また、難燃剤の種類も限定されず、フェノール芳香環に臭素を配置する反応型の難燃剤などであっても良い。

【0093】

また、難燃性熱硬化性樹脂組成物の構成および製造方法も、本実施の形態に限定されることはなく、例えば、基材は本実施の形態以外にも、ガラス繊維の不織布、ポリエステル繊維の織布または不織布、ナイロン繊維の織布または不織布、アクリル繊維の織布または不織布、アラミド繊維の織布または不織布、リントー紙、マイカペーパー、綿布、アスベスト等であっても良い。この場合、ポリエステル、ナイロン、アクリルなどからなる基材は、エポキシ同様に分解され得る。

【0094】

また、難燃性熱硬化樹脂組成物が、銅張積層板から回路印刷、エッチング等の工程を得て製造されたプリント回路基板であっても良い。その場合、レジストは同様に分解される。

【0095】

なお、本実施の形態では、エポキシ樹脂を結合材とした積層板の例を用いたが、これに限定されることなく、その他の形状を有する成形品、および塗料、パテ、接着剤などであっても良い。

【0096】

また、本実施の形態では分解材料としてテトラリンの例を示したが、組成、配合比などは以上の例に限定されず、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、イソプレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ジメトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-イソペンチルオキシエタノール、2-ヘキシルオキシエタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール

、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルおよびトリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラリン、ビフェニル、ナフタレン、1,4-ヒドロキシナフタレン、ナフトール、1,4-ナフトキノン、ピッチ、クレオソート油、メチルイソブチルケトン、イソホロン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、ホロン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノンおよびアセトフェノンよりなる群から選択される少なくとも1種を含む分解材料を選択すれば良い。また、脱ハロゲン化材料についても、本実施の形態の亜鉛に限定されることなく、テトラリン、次亜りん酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸、ヒドラジン、ジイミド、ギ酸、アルデヒド、糖類、硫化水素、リチウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、鉄、チタン、水素化アルミニウムリチウム、水素化リチウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、アルコール性カリ、金属アルコキシド、アミン、ヨウ化カリウムからなる群から選択される少なくとも1種の脱ハロゲン化材料を選択し、混合材料を構成すれば良い。

## 【0097】

また、減圧の代わりに、窒素置換による脱気処理を用いることもできるし、窒素置換後に減圧排気することによって、より酸化劣化の少ない処理にすることもできる。

## 【0098】

また、本発明では液相による浸漬と、気相の例を示したが、そのどちらでもよく、また気液相が存在する状態で両相に接触している処理であっても良い。すなわち、室温において液状の混合材料に難燃性熱硬化性樹脂組成物を漬け密閉後、加熱によって混合材料に気液平衡ができ、そのどちらにも難燃性熱硬化性樹脂組成物が接している状態であってもよい。

## 【0099】

さらに、処理によって発生したガスを補足するのは、本実施の形態の水酸化ナ

トリウム水溶液に限らず、アルカリ金属酸化物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、ナトリウムエトキシドなどのアルカリ金属アルコキシド、酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属酸化物、水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、アルカリ土類金属アルコキシド、アミン類などのアルカリと、溶媒としては、水の他に、アルコール、グリコール、エーテルなどを用いることができる。アミンなどアルカリは単独でもアルカリ溶液として用いられる。また、固形のアルカリを詰めた吸収管を設け、その吸収管に発生ガスを通してよい。また、補足するアルカリ溶液は、満たした容器を複数用意して、複数回アルカリ溶液に通すことが好ましい。

## 【 0 1 0 0 】

## (実施の形態 3)

本発明のハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物の処理方法の実施の形態について説明する。

## 【 0 1 0 1 】

無水フタル酸と、テトラヒドロ無水フタル酸と、無水フマル酸と、プロピレングリコールと、ジブロムネオペンチルグリコールとからなる不飽和ポリエステル 6 5 重量部に対して、スチレン 3 5 重量部となるよう混合し、重合禁止剤メトキシヒドロキノン を 0. 0 1 重量部加えた上で、室温で攪拌溶解させ、不飽和ポリエステル樹脂を得た。

## 【 0 1 0 2 】

また、ポリジプロピレンアジペート 3 6 重量部を、メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル 6 4 重量部に室温で攪拌溶解させ低収縮化剤を得た。

## 【 0 1 0 3 】

上記不飽和ポリエステル樹脂 7 4 重量部に対して、低収縮化剤 2 6 重量部、重合開始剤 1, 1 - ( t - ブチルパーオキシ ) 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサンを 1 重量部加えて攪拌混合して樹脂液組成物を得た。

## 【 0 1 0 4 】

次に、充填剤である炭酸カルシウム 1 7. 8 重量部、水酸化アルミニウム 4 8. 5 重量部、離型剤であるステアリン酸亜鉛 1. 5 重量部、着色剤である炭素粉

末 0.4 重量部をニーダに移し、乾式混合を行った。約 5 分後、均一に混ざったこの乾式混合物に、先に混合しておいた樹脂液組成物 22 重量部を徐々に加え、混練し、均一なペースト状の混合物を得た。

【0105】

更に、このペースト状混合物に、9.8 重量部のガラス繊維をまんべんなく分散させながら、極力短時間で添加し、ガラス繊維が濡れて均一に分散したところで混練を終了して、熱硬化性樹脂硬化材料を製造した。

【0106】

次に、電磁巻線を施した電磁積層鋼板を金型内に供給し、成形温度 150℃で、この樹脂硬化材料の射出成形を行い、ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物であるモールドモータを得た。この組成物においてハロゲンは臭素であり、熱硬化性樹脂である不飽和ポリエステル樹脂骨格構造に反応型として存在している。

【0107】

なお、このモールドモータにおける成形部分の厚みは最大で 10 mm である。

【0108】

次に、このモールドモータを、プロピレングリコールと金属アルコキシドであるナトリウムエトキシドからなる混合材料に浸漬し反応容器に仕込んだ。この後、反応容器に窒素ガスボンベからノズルを通じて窒素ガスを送気して、容器内の気体を窒素ガスに置換を行った。その後 300℃に加温し、5 時間保持した。

【0109】

反応終了後、100℃にまで放冷した後に、100℃維持した状態で窒素ガスの拭き込み、開放したノズルより排出されるガスを水酸化ナトリウム水溶液に通してから排気した。この容器から窒素ガスによって排出したガスは白煙を生じていた。

【0110】

室温まで放冷した後に、モールドモータを容器から取り出したところ、モールドモータにおける樹脂硬化部分は、崩壊しゲル状に膨潤していたために簡単に剥離することができた。すなわち、モールドモータから電磁巻線や電磁積層鋼板の

電磁部材を容易に分離回収することができた。また、水酸化ナトリウム水溶液によって回収された臭素をイオンクロマトグラフによって測定したところ、臭素の 7 0 % を回収していることがわかった。

【 0 1 1 1 】

本実施の形態で示したように、プロピレングリコールと金属アルコキシドからなる混合材料によって、臭素を含むモールド構造体から臭素を脱離できると共に、不飽和ポリエステル樹脂を結合材とする樹脂組成物であるモールドモータにおける樹脂硬化部分は、素手でも剥げるくらい大いに硬度低下を示し、銅や鉄など高い品位の金属類などを回収することができる。

【 0 1 1 2 】

従って、本処理方法は、ハロゲンを脱離すると共に、樹脂硬化物を容易に剥離分離でき、電磁巻線や電磁積層鋼板の電磁部材など銅・鉄等の有価金属類を容易にしかも品位良く分離回収すると処理方法である。また、モールドモータも、本発明の処理方法によってハロゲン脱離により無害化すると共に、有価金属類を容易に回収できるようになった好適な例の一つである。

【 0 1 1 3 】

なお、本実施の形態では、モールドモータをそのままの状態での分解処理の対象としたが、粗破碎、切断等の前処理を行ってから処理することもできる。そうすることによって樹脂硬化部分の外表面からの厚みが薄肉化されるので、混合材料への浸漬すべき時間を短縮することができる。

【 0 1 1 4 】

また、モールドモータにクラックなどが生じれば、クラック面が新たな外表面となるので、樹脂硬化部分の外表面からの厚みは短縮されているので、ノミなどにより傷を生じさせるだけでも良い。

【 0 1 1 5 】

また、熱硬化性樹脂組成物の組成は、当然本実施の形態の配合に限定されるものではないし、含有するハロゲンも本実施の例に限定されず、添加型のものであってももちろん良い。

【 0 1 1 6 】



また、熱硬化性樹脂組成物の構成および製造方法は、本実施の形態に限定されることはなく、例えば、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、タルク、マイカなどのフィラーや、ガラス繊維、炭素繊維などの強化剤、その他、増粘剤、離型剤、着色剤などを混入していてももちろん良い。

## 【0117】

また、本実施の形態では、バルク状のモールド材について説明したが、バルク状以外にも、シート状のSMC (Sheet Molding Compound) や、粒状のPMC (Pettletized type Molding Compound) であってもよい。

## 【0118】

なお、本実施の形態では混合材料として、分解材料にプロピレングリコールを、脱ハロゲン化材料にナトリウムエトキシドを用いた例を示したが、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、イソプレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ジメトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-イソペンチルオキシエタノール、2-ヘキシルオキシエタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルおよびトリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラリン、ビフェニル、ナフタレン、1, 4-ヒドロキシナフタレン、ナフトール、1, 4-ナフトキノン、ピッチ、クレオソート油、メチルイソブチルケトン、イソホロン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、ホロン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノンおよびアセトフェノンよりなる群から選択される少なくとも1種を含む分解材料と、テトラリン、次亜りん酸

ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸、ヒドラジン、ジイミド、ギ酸、アルデヒド、糖類、硫化水素、リチウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、鉄、チタン、水素化アルミニウムリチウム、水素化リチウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、アルコール性カリ、金属アルコキシド、アミン、ヨウ化カリウムからなる群から選択される少なくとも1種の脱ハロゲン化材料とからなる混合材料であればよい。

## 【0119】

また、窒素置換の代わりに、減圧による排気処理を用いることもできるし、窒素置換後に減圧排気することによって、より劣化の少ない処理にすることもできる。

## 【0120】

また、本発明では液相による浸漬の例を示したが、そのどちらでもよく、また気液相が存在する状態で両相に接触している処理であっても良い。すなわち、室温において液状の混合材料に難燃性熱硬化性樹脂組成物を漬け密閉後、加熱によって混合材料に気液平衡ができ、そのどちらにも難燃性熱硬化性樹脂組成物が接している状態であってもよい。

## 【0121】

さらに、処理によって発生したガスを補足するのは、本実施の形態の水酸化ナトリウム水溶液に限らず、アルカリ金属酸化物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、ナトリウムエトキシドなどのアルカリ金属アルコキシド、酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属酸化物、水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、アルカリ土類金属アルコキシド、アミン類などのアルカリと、溶媒としては、水の他に、アルコール、グリコール、エーテルなどを用いることができる。アミンなどアルカリは単独でもアルカリ溶液として用いられる。また、固形のアルカリを詰めた吸収管を設け、その吸収管に発生ガスを通してよい。また、補足するアルカリ溶液は、満たした容器を複数用意して、複数回アルカリ溶液に通すことが好ましい。

## 【0122】

なお、処理における温度も、もちろん本実施の形態の値に限定されない。

【 0 1 2 3 】

また、モールドモータの分解処理後の樹脂硬化部分の剥離分離には、耐薬品性のグローブをはめた素手でも良いし、へら、もしくは押し型などの治具によっても良い。また、高圧水の照射による剥離分離でも勿論良い。

【 0 1 2 4 】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によるハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物の脱ハロゲン化処理方法を用いれば、ハロゲンを分離回収でき、ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物からはハロゲン化ダイオキシンやハロゲン化ジベンゾフランなどの有害物を発生し得ない無害なものとする事ができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

(A) ～ (D) は本発明の実施の形態を説明するための模式断面図

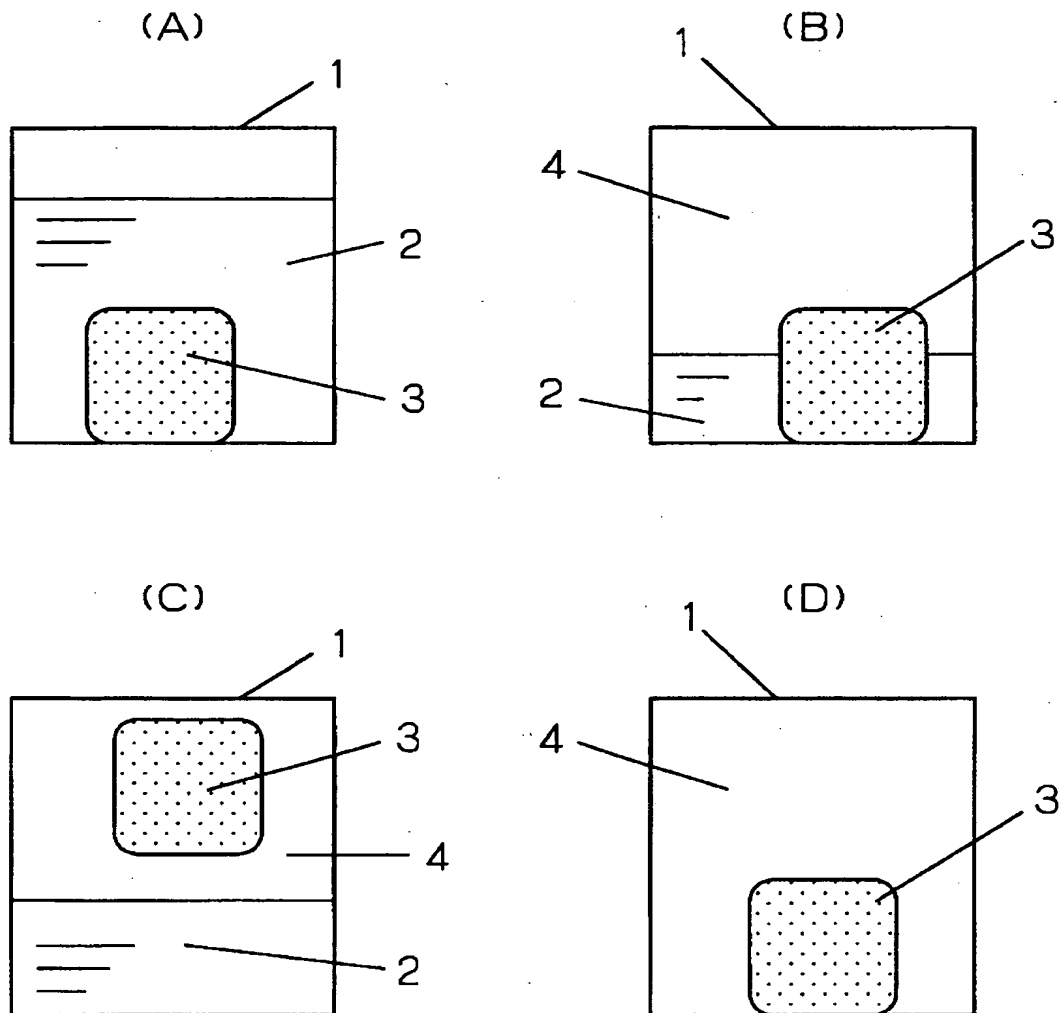
【符号の説明】

- 1 反応槽
- 2 混合材料液相
- 3 ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物
- 4 混合材料気相

【書類名】 図面

【図1】

- 1 反応槽
- 2 混合材料液相
- 3 ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物
- 4 混合材料気相



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物において、有害なハロゲン化ジベンゾダイオキシンや、ハロゲン化ジベンゾフランを発生しないよう、脱ハロゲン化処理による無害化方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物に対して、250℃以上の温度で、前記熱硬化性樹脂を分解する分解材料と脱ハロゲン化材料とからなる混合材料に接触させるよう脱ハロゲン化処理方法を構成した。

【選択図】 なし